

D-5

ACTIVE ENERGY-RAY CURABLE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP2003040939**Publication date:** 2003-02-13**Inventor:** SAKURAI MIYA; KIDOKORO NAOTO**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS**Classification:****- International:**

C08F290/06; C08F220/36; C08F222/40; C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09D135/00; C09D171/00;
C09D4/00; C09D4/02; C09D5/00; C09D135/00;
C09D171/00; C08F290/00; C08F220/00; C08F222/00;
C09D4/00; C09D4/02; C09D5/00; C09D135/00;
C09D171/00; C09D4/00; C09D4/02; C09D5/00;
C09D135/00; C09D171/00; (IPC1-7) C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09D135/00; C09D171/00;
C08F220/36; C08F222/40; C08F290/06

- european:**Application number:** JP20010225879 20010726**Priority number(s):** JP20010225879 20010726

Report a data error here

Abstract of JP2003040939

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active energy-ray curable resin composition capable of curing with a small radiation amount of an ultraviolet-ray without using a photopolymerization initiator and further having a less content of a maleimide derivative, with inexpensive production cost.

SOLUTION: The active energy-ray curable resin composition contains a radical-polymerizable compound having at least one methine or methylene group having the bonding energy between a carbon atom and a hydrogen atom (C-H bond energy) of 272-314 kJ/mol, at least one radical-polymerizable group and at least one urethane bond (A), and a maleimide derivative (B).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

Δ-5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40939
(P2003-40939A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 0 8 F 220/36		C 0 8 F 220/36	4 J 0 2 7
222/40		222/40	4 J 0 3 8
290/06		290/06	4 J 1 0 0
// C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	
4/02		4/02	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-225879(P2001-225879)

(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001. 7. 26)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 桜井 美弥

千葉県佐倉市本町117-4-1-201

(72) 発明者 城所 直登

埼玉県上尾市西上尾第一団地3-16-40

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 光重合開始剤を使用しなくとも、少ない紫外線照射量で硬化し、且つ、マレイミド誘導体の含有量が少ない、低製造コストの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 炭素原子と水素原子間の結合エネルギー (C-H結合エネルギー) が272~314 kJ/molである、少なくとも一つのメチン基又はメチレン基と、少なくとも一つのラジカル重合性基、及び少なくとも一つのウレタン結合を有するラジカル重合性化合物 (A) 及びマレイミド誘導體 (B) を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

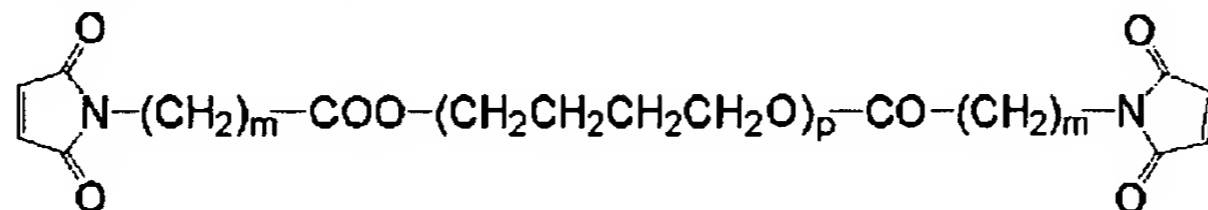
【請求項1】 炭素原子と水素原子間の結合エネルギー（C—H結合エネルギー）が272～314 kJ/molである、少なくとも一つのメチン基又はメチレン基と、少なくとも一つのラジカル重合性基、及び少なくとも一つのウレタン結合を有するラジカル重合性化合物（A）及びマレイミド誘導体（B）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記メチン基又はメチレン基が、環状エーテル基の酸素原子に隣接するメチン基又はメチレン基である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記メチン基又はメチレン基が、テトラヒドロフラン環の酸素原子に隣接するメチン基又はメチレン基である請求項1又は2のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 前記メチン基又はメチレン基が、モルホリノ基の窒素原子に隣接するメチン基又はメチレン基である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 前記ラジカル重合性基が、アクリロイル基、メタクリロイル基からなる群から選ばれる基である請求項1、2、3又は4のいずれか1項に記載の活性エ



（式中、mは1～6の整数、pは2～14の値を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種コーティング材、表面処理剤、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤、バインダー等に有用な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤を含まず、実用的な照射量の紫外線によって硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線や可視光線等により重合する光硬化性樹脂は、硬化が速いため、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。このような光硬化性樹脂には、通常は、光重合開始剤が含まれている。光重合開始剤は、光硬化性モノマー及び／又は光硬化性オリゴマーに容易に溶解し、また、光を効率的に吸収する構造であることが必要であり、一般的には低分子量の芳香環化合物が用いられている。

【0003】ところで、光重合開始剤の添加量を多くすると樹脂の硬化速度を早くすることができるため、従来は、ともすると過剰の光重合開始剤を用いることになり添加量が多くなりがちであった。

ネルギー線硬化性樹脂組成物。

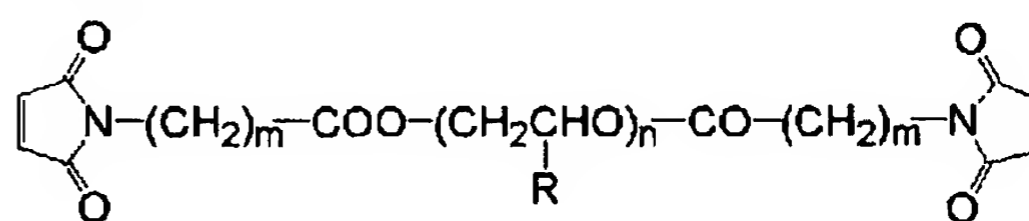
【請求項6】 前記マレイミド誘導体（B）の含有割合が、5～60重量%である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 前記マレイミド誘導体（B）が脂肪族多官能マレイミド誘導体である請求項1又は6のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 前記脂肪族多官能マレイミド誘導体が、ポリオキシアルキレングリコール構造を有する請求項7記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 前記ポリオキシアルキレングリコール構造を有する脂肪族多官能マレイミド誘導体が、一般式（1）、又は一般式（2）で表される請求項8記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。一般式（1）

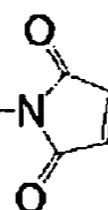
【化1】



（式中、mは1～6の整数、nは2～23の値、Rは水素原子又はメチル基を表す。）

一般式（2）

【化2】



【0004】その結果、

（1）硬化時に、光重合開始剤そのもの、又は分解物が蒸発し、悪臭を発生する。

（2）硬化膜中に、光重合開始剤そのもの、又は分解物が残り、加温時に硬化膜が黄変したりする。等の欠陥を生じていた。

【0005】特に、感熱ヘッド等の高温体が接触すると、黄変のみでなく悪臭が発生する欠点があった。又、硬化膜に太陽光等の光があたると、黄変したり、残った光重合開始剤により、更に反応が進み、硬化膜内、若しくは硬化膜と他の膜あるいは基材間の界面にクラック等が発生する不具合が起きた。さらに、硬化膜を包装体に用いると、包装内容物に光重合開始剤そのもの、又は分解物が移行する等の問題点があった。このように、包装内容物に光重合開始剤そのもの、又は分解物が移行する欠点があるため、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂は食品包装用材料や飲料缶用コーティング材に用いることが困難であった。

【0006】このような光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の欠点を改良するために、特開平11-124403号公報、特開平11-124404号公報、特開平11-292874号公報、特開平11-302278号公報、並びに米国特許第60341

50号公報には、光重合開始剤を使用しなくとも少ない紫外線照射量で硬化するマレイミド誘導体を含有する組成物が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の各特許公開公報及び特許に開示されているマレイミド誘導体を含有する組成物は、少ない紫外線照射量で硬化させるために、マレイミド誘導体を多く使用する必要がある。ところで、マレイミド誘導体は多段階の製造工程を経由して製造するため非常に高価であり、結果として上記の特許公報において提案されているマレイミド誘導体を多く含む組成物は、製造コストが高いものになってしまう。

【0008】従って、本発明が解決しようとする課題は、光重合開始剤を使用しなくとも紫外線で硬化するマレイミド誘導体を含有する組成物において、少ない紫外線照射量で硬化し、且つ、マレイミド誘導体の含有量を少なくし、製造コストを低く抑えることが可能な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような状況に鑑みて鋭意研究した結果、マレイミド誘導体と、製造が容易な特定構造のラジカル重合性化合物とを併用することにより、マレイミド誘導体の含有量を低く抑えながら、且つ当該組成物の硬化性を著しく高くすることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、本発明における「硬化性が高い」という記載の意味は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に比較的小さいエネルギー量の紫外線を照射した場合においても、高いゲル分率（架橋度）が得られる特性のことを言う。

【0010】即ち、本発明は、炭素原子と水素原子間の結合エネルギー（C-H結合エネルギー）が272～314 kJ/molである、少なくとも一つのメチン基又はメチレン基と、少なくとも一つのラジカル重合性基、及び少なくとも一つのウレタン結合を有するラジカル重合性化合物（A）及びマレイミド誘導体（B）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で言う、炭素原子と水素原子間の結合エネルギー（以下、C-H結合エネルギーと記載する）とは、計算ソフトとして、MOPAC Ver. 6のAM1法を用いて計算した値のことを言う。

【0012】AM1法では以下の順でC-H結合エネルギーが計算される。

1. 対象化合物の化学構造式を基にして、原子同士がエネルギー的に安定に配座しうる立体的な構造を決定し、当該立体的に安定した構造のエネルギーを算出する。
2. 対象化合物からHを引き抜いた化合物において、1

と同様に立体的に安定した構造のエネルギーを算出する。

3. 1で算出したエネルギーの値と、2で算出したエネルギーの値の差をC-H結合エネルギーとする。

MOPAC Ver. 6による結合エネルギーの計算は合成化学の分野において一般的に用いられているものである。

【0013】計算結果の具体的な例を記載する。以下の例はアクリロイル基を有する化合物であり、本発明で規定するC-H結合エネルギーが272～314 kJ/molであるメチン又はメチレン基を有する化合物の例である。なお、C-H結合エネルギーの値は、分子内で最も低いC-H結合エネルギーの値を示した。

【0014】①テトラヒドロフルフリルアルコールε-カプロラクタム付加物のアクリレート分子内で最も低いC-H結合エネルギーの値は、293 kJ/mol（テトラヒドロフルフリル基のエーテル基に隣接するメチン基のC-H結合に基づく値）。

②2, 2-ジメチル-3-オキシプロパノールとネオペンチルグリコールの縮合体のモノε-カプロラクトン付加物アクリレートでは、294 kJ/mol（環状エーテル基のエーテル基に隣接するメチン基のC-H結合に基づく値）。

③メトキシトリエチレングリコールアクリレートでは、294 kJ/mol（エーテル基に隣接するメチレン基のC-H結合に基づく値）。

④2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートでは、297 kJ/mol（水酸基に隣接するメチン基のC-H結合に基づく値）。

⑤テトラヒドロフルフリルアクリレートでは、297 kJ/mol（テトラヒドロフルフリル基のエーテル基に隣接するメチン基のC-H結合に基づく値）。

⑥モルホリノアクリレートでは、308 kJ/mol

⑦4-ヒドロキシブチルアクリレートでは、308 kJ/mol（水酸基に隣接するメチレン基のC-H結合に基づく値）。

⑧フェノキシジエチレングリコールアクリレートでは、312 kJ/mol（エーテル基に隣接するメチレン基のC-H結合に基づく値）。

【0015】以下の例は、C-H結合エネルギーの値が本発明で規定する範囲外であるメチン又はメチレン基を有する化合物の例である。

①シクロヘキシルアクリレートでは、321 kJ/mol。

②n-ブチルアクリレートでは、326 kJ/molである。

【0016】C-H結合エネルギーが272～314 kJ/molであるメチン基又はメチレン基としては、環状エーテル基、鎖状エーテル基、水酸基、環状アミノ基、脂肪族アミノ基からなる群から選ばれる基に隣接す

るメチン基またはメチレン基が有効であるが、テトラヒドロフラン環、フラン環、テトラヒドロピラン環、1, 3-ジオキサラン環、1, 3-ジオキササン環、1, 4-ジオキササン環からなる群から選ばれる環状エーテル基のエーテル結合に隣接するメチン基、又はメチレン基、又は、モルホリノ基の窒素原子に隣接するメチレン基等は硬化性が高く好ましい。とりわけ、テトラヒドロフラン環のエーテル結合に隣接するメチン基、メチレン基、又はモルホリノ基の窒素原子に隣接するメチレン基は、詳細な理由は不明であるが、非常に硬化性が高く、特に好ましい。そのような構造を有する化合物を用いることにより、光重合開始剤を用いなくても、比較的少ない紫外線照射量でも硬化塗膜のゲル分率（架橋度）が高くなる。

【0017】なお、本発明においては、C-H結合エネルギーが272~314 kJ/molであるメチン基又はメチレン基を複数有していても良いし、C-H結合エネルギーが上記の範囲であるメチン基とメチレン基を同一分子内に有していても良い。

【0018】また、本発明でいう、ラジカル重合性基とは、ラジカル連鎖反応をする基のことであり、具体的には(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アリル基、ビニル基、マレイミド基、フマル酸基、イタコン酸基、マレイン酸基等があるが、なかでも(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、及びビニル基は、硬化性が高く有効である。特に、(メタ)アクリロイル基は硬化性が高く、より有効である。

【0019】本発明のラジカル重合性化合物(A)は、例えば、第1の方法、

①C-H結合エネルギーが272~314 kJ/molであるメチン基、及び/又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)

②有機ポリイソシアネート(A-2)

③活性水素基とラジカル重合性基を有する化合物(A-3)

以上①~③を反応させる方法により、あるいは、第2の方法、

①C-H結合エネルギーが272~314 kJ/molであるメチン基、又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)

②イソシアネート基とラジカル重合性基とを有する化合物(A-4)

以上①及び②を反応させる方法等により得られる。

【0020】なお、上記の活性水素基とは、イソシアネート基と反応しうる水素を有する基であり、例えば、水酸基、1級あるいは2級のアミノ基、カルボキシル基、チオール基等があるが、より好ましくは水酸基である。

【0021】C-H結合エネルギーが272~314 kJ/molであるメチン基、又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)としては、メトキシエチ

レングリコール、メトキシジエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、3-メトキシブチルアルコール、エトキシジエチレングリコール、ブトキシエチルアルコール、フェノキシエチレングリコール、ノニルフェノキシエチレングリコール、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール、イソボニルオキシエチルアルコール、シクロヘキシルオキシエチルアルコール等のアルキルオキシポリアルキレングリコール類、及びアリルオキシポリアルキレングリコール類、等の鎖状エーテルを有するアルコール類がある。

【0022】また、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールのモノε-カプロラクトン付加物、テトラヒドロフルフリルアルコールのジε-カプロラクトン付加物、テトラヒドロフルフリルアルコールのモノβ-メチルーδ-バレロラクトン付加物、テトラヒドロフルフリルアルコールのジβ-メチルーδ-バレロラクトン付加物、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアルコール、テトラヒドロフルフリルオキシジエチレングリコール、テトラヒドロフルフリルオキシテトラエチレングリコール、テトラヒドロフルフリルオキシプロピルアルコール、テトラヒドロフルフリルオキシジプロピレングリコール、テトラヒドロフルフリルオキシトリプロピレングリコール等のテトラヒドロフラン環を有するアルコール類がある。

【0023】更に、テトラヒドロピラン-2-メタノール、テトラヒドロピラン-2-メタノールのモノε-カプロラクトン付加物、テトラヒドロピラン-2-メタノールのジε-カプロラクトン付加物、テトラヒドロピラン-2-メタノールのモノβ-メチルーδ-バレロラクトン付加物、テトラヒドロピラン-2-メタノールのジβ-メチルーδ-バレロラクトン付加物、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシエチルアルコール、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシジエチレングリコール、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシテトラエチレングリコール、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシプロピルアルコール、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシジプロピレングリコール、テトラヒドロピラン-2-メタノールオキシトリプロピレングリコール等のテトラヒドロピラン環を有するアルコール類がある。

【0024】また、更に、2, 2-ジメチルー3-オキシプロパナールとエチレングリコールの縮合体、2, 2-ジメチルー3-オキシプロパナールとエチレングリコールの縮合体のモノε-カプロラクトン付加物、2, 2-ジメチルー3-オキシプロパナールとエチレングリコールの縮合体のモノβ-メチルーδ-バレロラクトン付加物、2, 2-ジメチルー3-オキシプロパナールとブロピレングリコールの縮合体、2, 2-ジメチルー3-オキシプロパナールとプロピレングリコールの縮合体のモノε-カプロラクトン付加物、2, 2-ジメチルー3-

ーオキシプロパナールとネオペンチルグリコールの縮合体、2, 2-ジメチル-3-オキシプロパナールとネオペンチルグリコールの縮合体のモノε-カプロラクトン付加物、グリセロールフォルマル、グリセロールフォルマルのモノε-カプロラクトン付加物、グリセロールフォルマルのモノβ-メチル-δ-バレロラクトン付加物等のジオキソラン環を有するアルコール類がある。

【0025】更に、モルホリノエタノール、3-モルホリノ-1, 2-プロパンジオール等のモルホリノ基を有するアルコール類、等の環状エーテル構造を有するヒドロキシ化合物。ジメトキシエチルアミン、1-アミノ-2, 2-ジエトキシエタン、1-アミノ-3, 3-ジエトキシプロパン等の鎖状エーテルアミン類。テトラヒドロフルフリルアミン等の環状エーテル基をもつアミン化合物類、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】なかでも、環状エーテル構造を有するヒドロキシ化合物を用いて得たラジカル重合性化合物(A)は、硬化性が高く好ましい。特に、テトラヒドロフルフリル基を有するヒドロキシ化合物、及び/又は、モルホリノ基を有するヒドロキシ化合物は、硬化性が著しく高く、より好ましい。

【0027】ポリイソシアネート化合物(A-2)としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、リジンジイソシアネートメチルエステル、イソホロンジイソシアネート、等の脂肪族イソシアネート類がある。

【0028】また、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(α, α-ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、m-キシレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニ

ルイソシアネート)チオホスフェート、等の芳香族イソシアネート類がある。

【0029】更に、2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネート3量体、イソホロンジイソシアネート3量体、等の変性ポリイソシアネート類がある。更に、また、上記ポリイソシアネートと、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン等のポリオールとをウレタン化して得られるポリイソシアネート類、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】活性水素基とラジカル重合性基を有する化合物(A-3)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(ε-カプロラクトン)モノ(2-(メタ)アクリロキシエチル)エステル、エチレンオキサイド変性フタル酸(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートがある。

【0031】また、モノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸反応物：例えば、2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ラウリルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-p-tertブチルフェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フタルイミドプロピル(メタ)アクリレート等がある。

【0032】また、多官能エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸反応物又は(メタ)アクリル酸2量体反応物(多官能エポキシ化合物のエポキシ基1モルのみ、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸2量体反応物を反応させた化合物：ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1(モル)反応物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1(モル)反応物、ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1反応物、トリスグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート/(メタ)アクリル酸=1/1反応物、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1(モル)反応物、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1(モル)反応物、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1(モル)反応物、水添トリスフェノールトリスグリシジルエーテル/(メ

タ) アクリル酸=1/1 (モル) 反応物、水添p, p'-ビフェノールジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/1 (モル) 反応物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸2量体=1/1 (モル) 反応物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸2量体=1/1 (モル) 反応物、ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸2量体=1/1 反応物、トリスグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート/(メタ)アクリル酸2量体=1/1 反応物等がある。

【0033】更に、3-(メタ)アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリシドールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートがある。

【0034】また、更に、多官能エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又はアクリル酸2量体の反応物(多官能エポキシ化合物のエポキシ基2個以上に対し、(メタ)アクリル酸又はアクリル酸2量体を、それぞれに反応させた化合物、つまり多官能エポキシ化合物1モルと(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸2量体を2モル以上の割合で反応させた化合物): ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、トリスグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート/(メタ)アクリル酸=1/2~3 (モル) 反応物、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、水添トリスフェノールトリグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2~3 (モル) 反応物、水添p, p'-ビフェノールジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸=1/2 (モル) 反応物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物、ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物、トリスグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート/(メタ)アクリル酸二量体=1/2~3 (モル) 反応物、等がある。

【0035】更に、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル)

反応物、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物、水添トリスフェノールトリグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2~3 (モル) 反応物、水添p, p'-ビフェノールジグリシジルエーテル/(メタ)アクリル酸二量体=1/2 (モル) 反応物等の(メタ)アクリレート化合物類。ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、2-プロペン1-オール、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル等の水酸基を有するアリルエーテル化合物類。2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル等の水酸基を有するビニルエーテル化合物類。N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の水酸基を有する(メタ)アクリルアミド化合物類、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】イソシアネート基とラジカル重合性基とを有する化合物(A-4)としては、例えば、メタアクリルイソシアネート、2-メタアクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートとの1:1付加反応生成物等がある。

【0037】(メタ)アクリレート化合物類を用いて得たラジカル重合性化合物(A)を含む組成物は、硬化性が高く好ましい。

【0038】C-H結合エネルギーが272~314 kJ/molであるメチン基、又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)と、有機ポリイソシアネート(A-2)と、活性水素基とラジカル重合性基を有する化合物(A-3)との反応(第1の方法)、及び前記(A-1)と、イソシアネート基とラジカル重合性基とを有する化合物(A-4)との反応(第2の方法)は、特に限定されないが、公知のウレタン化反応によって合成する。

【0039】これらの反応は、窒素雰囲気下、例えば、室温~90℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが好ましい。前記第1の方法においては、有機ポリイソ

シアネート(A-2)のイソシアネート基1当量に対して、メチン基、又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)及び活性水素基とラジカル重合性基を有する化合物(A-3)の活性水素基の総和が、0.9~1.2当量であることが望ましく、好ましくは、1.0~1.1当量である。

【0040】また、第2の方法においては、イソシアネート基とラジカル重合性基とを有する化合物(A-4)のイソシアネート基1当量に対して、メチン基、又はメチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)の活性水素基が、0.9~1.2当量であることが望ましく、好ましくは、1.0~1.1当量である。

【0041】触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物、ヨウ化第一錫等を用いることができる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10~10,000ppmの範囲が好ましい。

【0042】また、反応溶剤として、水酸基、アミノ基、メルカプト基等の活性水素を含有しないラジカル重合性基を有する化合物、及び/又は水酸基、アミノ基、メルカプト基等の活性水素を含有しない有機溶剤を使用しても良い。有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】また、上記いずれの反応においても、ラジカル重合性基の重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、カテコール、tert-ブチルカテコール等のフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン等のアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅錯体等が挙げられ、これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2種以上を併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して10~10,000ppmの範囲が好ましい。

【0044】本発明のラジカル重合性化合物(A)の構造としては、芳香環を持たない構造であることが好ましい。そのような構造であるとラジカル重合性化合物(A)を含む組成物の硬化性が高くなる。芳香環を持たないラジカル重合性化合物(A)は、C-H結合エネルギーが272~314kJ/molであるメチン基又は

メチレン基と活性水素基とを有する化合物(A-1)、有機ポリイソシアネート(A-2)、活性水素基とラジカル重合性基を有する化合物(A-3)、及びイソシアネート基とラジカル重合性基とを有する化合物(A-4)として、脂肪族及び/又は脂環族化合物群から選ばれる化合物を用いることにより製造することができる。

【0045】本発明のマレイミド誘導体(B)としては、

①単官能脂肪族/脂環族マレイミド(B-1)

②単官能芳香族マレイミド(B-2)

③多官能脂肪族/脂環族マレイミド(B-3)

④多官能芳香族マレイミド(B-4)

がある。

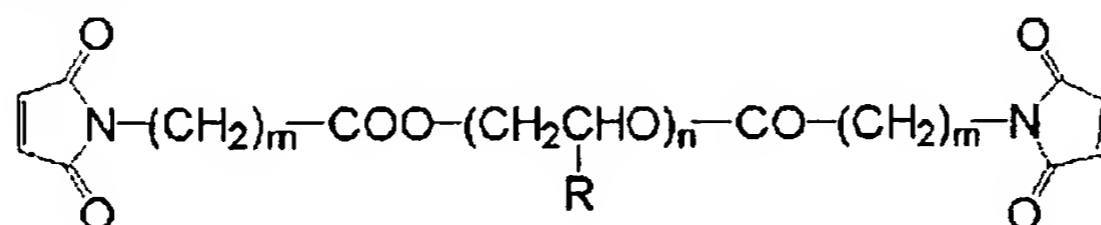
【0046】単官能脂肪族/脂環族マレイミド(B-1)としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメート、N-シクロヘキシルマレイミド、特開平11-302278号公報に開示されているマレイミドカルボン酸とテトラヒドロフルフリルアルコールとの反応物等がある。

【0047】単官能芳香族マレイミド(B-2)としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等がある。

【0048】多官能脂肪族/脂環族マレイミド(B-3)としては、例えば、N,N'-メチレンビスマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-トリメチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、テトラエチレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、ビス(2-マレイミドエチル)カーボネート、1,4-ビス(マレイミド)シクロヘキサン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと脂肪族/脂環族マレイミドカルボン酸とを脱水エステル化して得られるイソシアヌレート骨格のマレイミドエステル化合物、トリス(カーバメートヘキシル)イソシアヌレートと脂肪族/脂環族マレイミドアルコールとをウレタン化して得られるイソシアヌレート骨格のマレイミドウレタン化合物等のイソシアヌル骨格ポリマレイミド類、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)、トリエチレングリコールビス(マレイミドエチルカーボネート)、脂肪族/脂環族マレイミドカルボン酸と各種脂肪族/脂環族ポリオールとを

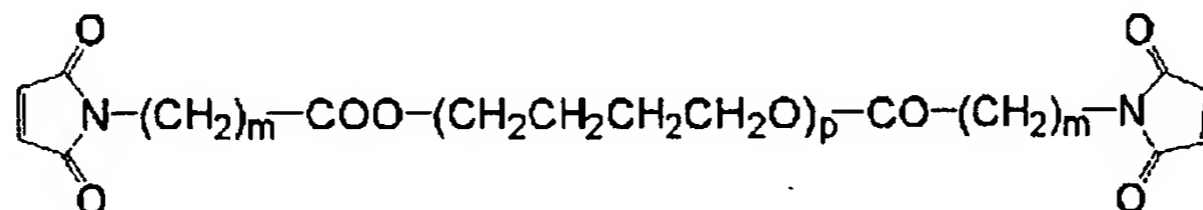
脱水エステル化、又は脂肪族／脂環族マレイミドカルボン酸エステルと各種脂肪族／脂環族ポリオールとをエステル交換反応して得られる脂肪族／脂環族ポリマレイミドエステル化合物類、脂肪族／脂環族マレイミドカルボン酸と各種脂肪族／脂環族ポリエポキシドとをエーテル開環反応して得られる脂肪族／脂環族ポリマレイミドエステル化合物類、脂肪族／脂環族マレイミドアルコールと各種脂肪族／脂環族ポリイソシアネートとのウレタン化反応して得られる脂肪族／脂環族ポリマレイミドウレタン化合物類等がある。

【0049】多官能芳香族マレイミド(B-4)としては、例えば、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、マレイミドカルボン酸と各種芳香族ポリオールとを脱水エステル化、又はマレイミドカルボン酸エステルと各種芳香族ポリオールとをエステル交換反応して得られる芳香族ポリマレイミドエステル化合物類、マレイミドカルボン酸と各種芳香族ポリエポキシドとをエーテル開環反応して得られる芳香族ポリマレイミドエステル化合物類、マレイミドアルコールと各種芳香族ポリイソシアネートとのウレタン化反応して得られる芳香族ポリマレイミドウレタ



(式中、mは1～6の整数、nは2～23の値、Rは水素原子又はメチル基を表す。)

【0053】一般式(2)



(式中、mは1～6の整数、pは2～14の値を表す。)

【0055】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中のマレイミド誘導体(B)の配合割合は、特に制限はないが、該組成物100重量部中、5～60重量部を含むことにより、より高い硬化性が得られ好ましい。また、該組成物100重量部中、10～50重量部を含むことがより好ましく、15～40重量部であることが特に好ましい。さらに、ラジカル重合性化合物(A)は、該組成物100重量部中10～95重量部を含むことが、塗膜硬度が高くなり好ましい。また、該組成物100重量部中、20～90重量部を含むことがより好ましく、30～85重量部であることが特に好ましい。

【0056】また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹

シ化合物類の如き芳香族多官能マレイミド類等がある。

【0050】上記のマレイミド誘導体の中でも、多官能脂肪族／脂環族マレイミド(B-3)が、硬化性が高く、活性エネルギー線照射後の硬化塗膜の物性が優れるため好ましい。特に、アルキル基の炭素数が1～6であり、より好ましくは、その直鎖状であるアルキル基を有するマレイミドアルキルカルボン酸と、数平均分子量100～1000のポリエチレングリコール及び／又は数平均分子量100～1000のポリプロピレングリコール及び／又は数平均分子量100～1000のポリテトラメチレングリコールとを脱水エステル化反応、又はアルキル基の炭素数が1～6であり、より好ましくは、その直鎖状であるアルキル基を有するマレイミドアルキルカルボン酸エステルと、数平均分子量100～1000のポリエチレングリコール及び／又は数平均分子量100～1000のポリプロピレングリコール及び／又は数平均分子量100～1000のポリテトラメチレングリコールとをエステル交換反応して得られる一般式

(1)、及び一般式(2)で表される脂肪族ビスマレイミド化合物は、硬化性と塗膜物性とのバランスに優れるため、特に有用である。

【0051】一般式(1)

【0052】

【化3】

【0054】

【化4】

脂組成物には、上記のラジカル重合性化合物(A)及びマレイミド誘導体(B)以外に、その他のラジカル重合性化合物(C)、及び／又は、添加剤(D)を併用してもよい。

【0057】本発明で利用できる、その他のラジカル重合性化合物(C)としては、ラジカル重合性基を1個以上有していればよい。そのような化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、マレイン酸エステル誘導体、フマル酸エステル誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、及びアリルエーテル誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、(メタ)アクリロイル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物は、硬化

性が高く、好ましい。

【0058】本発明で使用可能な(メタ)アクリロイル化合物に特に制限はなく、(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば、いずれも使用できる。これらを具体的に例示すると、

- (C-1) (ポリ)エステル(メタ)アクリレート
 - (C-2) ウレタン(メタ)アクリレート
 - (C-3) エポキシ(メタ)アクリレート
 - (C-4) (ポリ)エーテルポリオール(メタ)アクリレート
 - (C-5) アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート
 - (C-6) 芳香環を有する(メタ)アクリレート
 - (C-7) 脂環構造を有する(メタ)アクリレート
- に大別できる。

【0059】ここで言う(C-1)の(ポリ)エステル(メタ)アクリレートとは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、(C-2)のウレタン(メタ)アクリレートとは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する(C-3)の(メタ)アクリレートの総称として、エポキシアクリレートとは、1つ以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるアクリレートの総称として、(C-4)の(ポリ)エーテルポリオール(メタ)アクリレートとは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有するアクリレートの総称として、(C-5)のアルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレートとは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基(側鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい)であるアクリレートの総称として、(C-6)の芳香環を有する(メタ)アクリレートとは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する(メタ)アクリレートの総称として、(C-7)の脂環構造を有する(メタ)アクリレートとは、主鎖又は側鎖に、構成単位として酸素原子又は窒素原子を含んでもよい脂環構造を有する(メタ)アクリレートの総称として用いる。

【0060】各々の具体例を以下に例示するが、これら例示の化合物のみに限定されるものではない。

【0061】(C-1)の(ポリ)エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類。ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、又はポリ(メタ)アクリレート等のトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオール等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート類。(ポリ)エチレング

リコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、(ポリ)メチルペンタンジオール等のジオール成分とマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、シュウ酸、マロン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基酸からなるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート類。前記ジオール成分と多塩基酸とε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレート等の多官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】(C-2)のウレタン(メタ)アクリレートは、少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(C-21)とイソシアネート化合物(C-22)との反応によって得られる(メタ)アクリレートの総称である。

【0063】(C-21)の少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート又はグリシジル(メタ)アクリレート、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】(C-22)のイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、イソホロンジイソシアネート、等の脂肪族イソシアネート類。m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、等の芳香族イソシアネート類。2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネート3量体、イソホロンジイソシアネート3量体、等の変性ポリイソシアネート類、等がある。

【0065】上記イソシアネート化合物と各種ポリオール(C-23)とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート等が挙げられる。ポリイソシアネートを製造するために用いられるポリオール(C-23)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコール類、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリ

コール等のアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物等。エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0066】(C-3)のエポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールS、水添ビスフェノールFなどから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシド。(メチル)エピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂等の芳香族エポキシド。(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、そのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルの如き脂肪族エポキシ樹脂等のアルキレン型エポキシド。アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル、多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオール、グリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエン等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0067】(C-4)の(ポリ)エーテルポリオール(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、2-メトキシ(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類。ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレ

ート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類。ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフラン等の環状エーテルを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート等のトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオール等の多価アルコールの単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート又は多官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】(C-5)のアルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類。エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートの炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類。トリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はトリ(メタ)アクリレート(以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート等のトリオール、テトラオール、ヘキサオール等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート類。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル

(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート類。2, 3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性テトラブロモビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等の臭素原子を持つ(メタ)アクリレート。トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、等のフッ素原子をもつ(メタ)アクリレート類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】(C-6)の芳香環を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジルアクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールSジアクリレート等のジアクリレート類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】(C-7)の脂環構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ビスシクロペンチルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデシル(メタ)アクリレート、ビスシクロペンテニル(メタ)アクリレート、脂環式変性ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート(日本化薬株式会社製の「R-629」又は「R-644」)等の脂環構造を持つ単官能(メタ)アクリレート類。水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添トリスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添p, p'-ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、「カヤラッドR684」(日本化薬株式会社製)等のジシクロペンタン系ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の環状構造を持つ多官能(メタ)アクリレート類；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリノエチル(メタ)アクリレート等の構造中に酸素及び／又は窒素を持つ脂環式アクリレート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0071】また、(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ)アクリル酸を含む(メタ)アクリル系ポリマーとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応物、グリシジル(メタ)アクリレートを含む(メタ)アクリル系ポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物等のポリ(メタ)アクリル(メタ)アクリレート。ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレー

ト。トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌル(メタ)アクリレート。ヘキサキス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]シクロトリフォスファゼン等のフォスファゼン(メタ)アクリレート。ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート。ポリブタジエン(メタ)アクリレート；メラミン(メタ)アクリレート等も用いて良い。

【0072】また、本発明で利用できる(メタ)アクリルアミド化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミドのアルキルエーテル化合物等の(メタ)アクリルアミド類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】また、本発明で利用できるビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル類。エチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル「I. S. P. 社製のラピキュアーDVE-3」、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、ジビニルエーテル又はトリビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル「I. S. P. 社製のラピキュアーCHVE」等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0074】ラジカル重合性化合物(C)としては、中でも、一分子中に2~6個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有し、芳香環を持たない化合物を用いると、本発明の樹脂組成物の硬化性が高くなり好ましい。一分子中に2~6個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する、脂肪族／脂環族化合物が特に有効である。ラジカル重合性化合物(C)は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物100重量部中、1~80重量部含むことが好ましい。10~70重量部含有することが特に好ましい。

【0075】添加剤(D)としては、不飽和二重結合をもたない飽和化合物、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、増粘剤・タレ防止剤、色分かれ防止剤、乳化剤、スリップ・スリキズ防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤(静電助剤)等を添加しても良い。

【0076】不飽和二重結合をもたない飽和化合物としては、ラジカル反応性の低いあるいは無い液状もしくは

固体状のオリゴマーや樹脂を示し、例えば、液状ポリブタジエン、液状ポリブタジエン誘導体、液状クロロプレン、液状ポリペンタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエーテルオリゴマー、液状ポリアミド、ポリイソシアネートオリゴマー、石油樹脂、フッ素系オリゴマー／樹脂、シリコン系オリゴマー／樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂・脂肪酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。顔料、染料としては、溶解性に優れるため、油溶性染料が適しているが、どのような顔料、染料でもかまわない。

【0077】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、等のフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオナート、ジミリスチルチオジプロピオナート、ジステアリルチオジプロピオナート等の硫黄系酸化防止剤；亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルイシデシル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、亜リン酸4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)、亜リン酸環状ネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)等のリン系酸化防止剤、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでもフェノール系酸化防止剤が、特に有効である。

【0078】酸化防止剤の添加量は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～8重量部である。

【0079】紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；フェニルサリチル酸エステル、パラ-tert-ブチルフェニルサリチル酸エステル、パラ-オクチルフェニルサリチル酸エステル等のフェニルサリチル酸エステル系紫外線吸収剤；エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル-2-カルボメトキシ-3-(パラメトキシ)-アクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ニッケル-[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート]-n-ブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェート等の金属錯塩系紫外線吸収剤；レゾルシノールモノベンゾエート、2'-エチル-ヘ

キシル-2-シアノ、3-フェニルシナメート等のその他の紫外線吸収剤、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも特に、ベンゾトリアゾール系が好ましい。

【0080】紫外線吸収剤の添加量は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～8重量部である。

【0081】光安定化剤としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、等のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0082】光安定化剤の配合量は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～8重量部である。

【0083】可塑剤としては、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソデシル等のアジピン酸系化合物；アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアゼライン酸系化合物；フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル等のフタル酸系化合物；ジオクチルセバケート等のセバシン酸系化合物；トリメリット酸トリス-2-エチルヘキシル等のトリメリット酸系化合物；リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸系化合物；エポキシ化大豆油、中分子量ポリエステル、塩素化パラフィン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、エチルメルカプトアセテート、ブタンジオールジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)、トリエチレングリコールジメルカプタン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】熱重合開始剤としては、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4'-ジ(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド等の過酸化物類；7-アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物類；テトラメチルチウラムジスルフィド、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】嫌気重合開始剤として、クメンハイドロパ

ーオキサイド、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド等がある。嫌気重合の重合促進剤としては、ジベンゼンスルホンアミド、3級アミン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0087】嫌気重合開始剤の使用量は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物100重量部に対して、0.05～5重量%。特に好ましくは、0.1～3重量%。嫌気重合の重合促進剤の使用量は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物100重量部に対して、0.1～10重量%であり、特に好ましくは、0.5～5重量%である。

【0088】重合禁止剤としては、キノン類、ニトロソ類、イオウ化合物等がある。例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*p*-ベンゾキノン、2, 5-ジ-*tert*-ブチル-*p*-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、*tert*-ブチルヒドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】無機充填剤、有機充填剤は、一般的に強度、クッション性、滑り性等の機械的特性の向上のために用いる。無機充填剤としては、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0090】無機充填剤に、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびジルコネート系カップリング剤等を添加、反応させる等の方法により、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、チオール基、アミド基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基等の官能基を持たせてもかまわない。

【0091】有機充填剤としては、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン・メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】カップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエト

キシシラン、*N*-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ基を有するシランカップリング剤、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基を有するシランカップリング剤。

【0093】テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、等のチタネート系カップリング剤。アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤。アセチルアセトン・ジルコニウム錯体等のジルコニウム系カップリング剤、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0094】難燃剤としては、リン酸トリクレジル、リン酸クレジルフェニル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類、リン酸トリス(クロロエチル)等のハロゲン化リン酸エステル類。塩素化パラフィン、テトラブロモビスフェノールA誘導体等の低分子量ハロゲン化物類。塩素化ポリエチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ、臭素化ポリフェニレンオキサイド等の高分子量ハロゲン化物類。臭素化エポキシ、臭素化フェノール、臭素化スチレン等の反応型ハロゲン化物類。含リンポリオール、含リンポリオールのポリウレタン、3酸化アンチモン、酸化スズ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機物類、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0095】また必要に応じて溶剤を使用することもできる。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；酢酸エチル、エチルソルブアセテート等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等が挙げられる。これら溶剤は1種を単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0096】活性エネルギー線で照射する際、塗膜中に存在する添加剤(D)として、芳香環を持たない化合物を用いると、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化性が阻害されないため、有効である。脂肪族/脂環族の添加剤が、硬化性を阻害しないために有効である。添加剤を用いる場合、樹脂組成物100重量部中、10重量部以下、好ましくは、5重量部以下が硬化性を高くするために、有効である。

【0097】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0098】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線により重合・硬化させることができる。ここで用いる活性エネルギー線とは、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線、マイクロ波、高周波等をいうが、ラジカル性活性種を生成させ

うるならば、いかなるエネルギー種でもかまわない。可視光線、赤外線、レーザー光線でもよい。紫外線を発生するものとしては、例えば超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザーなどがある。

【0099】更に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を使用せずとも、波長180～500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることを特徴とする。とりわけ、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化に有効である。波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光等がある。

【0100】また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、空气中及び／又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。電子線で重合・硬化させる場合、一般に、照射雰囲気中の酸素の濃度を1000ppm以下に保つことが要求されるが、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、50,000ppmの酸素が存在する雰囲気でも、1,000ppm以下で、硬化させた場合と同様の硬化塗膜が得られる特徴がある。

【0101】一般に、3μm以下の厚みの塗膜を、大気中で、紫外線で重合・硬化させる場合、酸素阻害により、表面にタックが残ったり、硬化が不十分になるが、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、3μm以下の厚みを、大気中で、紫外線で重合・硬化させても、表面にタックが残ったり、硬化が不十分になる不具合が生じない、特徴がある。なお、本発明の光重合性組成物は、光重合開始剤を含まなくても、紫外線により、硬化することを特徴とするが、光重合開始剤(E)を添加しても差し支えない。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型光重合開始剤と分子間水素引き抜き型光重合開始剤の2種に大別できる。

【0102】光により、分子内で結合が開裂し、重合性活性種が発生する分子内結合開裂型光重合開始剤として、例えば、ジエトキシアセトフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン(チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロ

ロパン-1-オン(メルク社製「ダロキュア1173」)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製「ダロキュア1116」)、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」)、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパン)(ラムベルティ社製エサキュア-KIP100)、4-(2-アクリロイル-オキシエトキシ)フェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン(チバ・ガイギー社製「ZLI3331」等のアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンとの混合物(チバ・ガイギー社製「イルガキュア500」)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド(BASF社製「ルシリンTPO」)、ビスアシルホスフィンオキシサイド(チバガイギー社製「CGI1700」)等のアシルホスフィンオキシサイド系、ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、3,3',4,4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(日本油脂社製BTTB)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】分子間で反応等を起こし、重合開始用活性種が発生する分子間水素引き抜き型光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0104】光重合開始剤(E)を使用する場合の使用割合は、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100重量部に対して、0.1～20.0重量部であり、好ましくは0.5～10重量部の範囲にあることが好ましい。

【0105】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に紫外線照射をする場合、上記の光重合開始剤(E)

の添加だけでも硬化するが、硬化性をより向上させるために、光増感剤を併用することができる。かかる光増感剤としては、例えばトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】光増感剤の配合量は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物100重量部に対して、0.1~20重量部であり、好ましくは0.5~10重量部の範囲にあることが好ましい。好ましくは、0.5~10重量部である。

【0107】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に、光重合開始剤(E)及び光増感剤を添加する場合、分子量が高い、例えば、1,000以上の光重合開始剤及び光増感剤、或いは、ラジカル重合性基を持つ光重合開始剤及び光増感剤を用いると、硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、悪臭をより悪くせず、有効である。

【0108】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、光開始剤が原因で発生していた硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、悪臭がなく、かつ硬化塗膜からの溶出物量を低下させることができる為、とりわけ、消費者が直接、手に触れる分野、即ち、平凸版インキ、フレキソインキ、グラビアインキ、スクリーンインキ等のインキ分野、ツヤニス分野、紙塗工剤分野、木工用塗料分野、飲料缶用塗工剤または印刷インキ分野、軟包装用フィルム塗工剤または印刷インキまたはラミネート用接着剤分野、ラベル用塗工剤または印刷インキまたは粘着剤、感熱紙または感熱フィルム用塗工剤または印刷インキ、食品包装材用塗工剤または印刷インキまたは接着剤または

粘着剤またはバインダー分野等の用途に有用である。

【0109】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明する。もとより、本発明は、これらの例に限定されるものではない。なお、例中、特に断らない限り、「%」及び「部」は「重量%」及び「重量部」部を表すものとする。

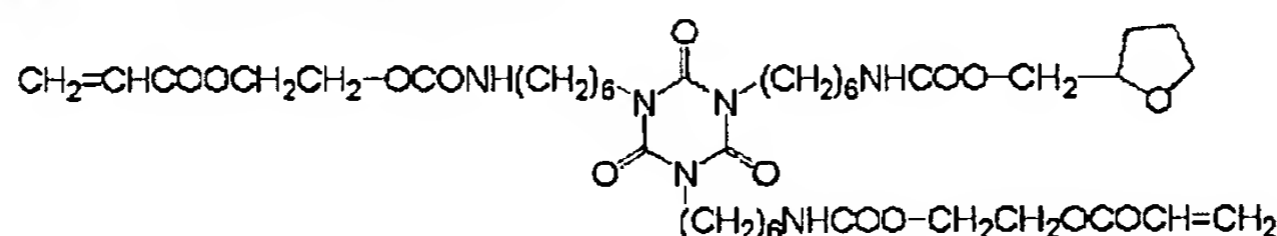
【0110】(参考例1) 攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素ガス吹き込み口および滴下ロートを備えた容量1Lの4つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体(住友バイエルウレタン株式会社製: スミジュール(Sumidur) N-3500) 403g

(0.8モル)、ジブチルチンジラウレート0.4g、p-メトキシフェノール0.2g、及び2,6-tert-ブチルp-クレゾール1.34gを仕込み、窒素気流下60℃にて攪拌しながら、ヒドロキシエチルアクリレート186g(1.6モル)を1時間かけて滴下し、続いてテトラヒドロフルフリルアルコール82g(0.8モル)を30分かけて滴下した。60℃で4時間攪拌後、赤外吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の $2,250\text{cm}^{-1}$ の吸収がなくなったことを確認して反応を終了し、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物(a)を得た。なお、化合物(a)中のテトラヒドロフルフリル基中のエーテル基に隣接するメチン基のC-H結合エネルギーは、 297kJ/mol であり、化合物(a)中で最も低いC-H結合エネルギーであった(MOPAC Ver. 6のAM1法を用いた計算による; 以下の参考例、比較参考例におけるC-H結合エネルギーの計算も同様)。

<ラジカル重合性化合物(a)>

【0111】

【化5】



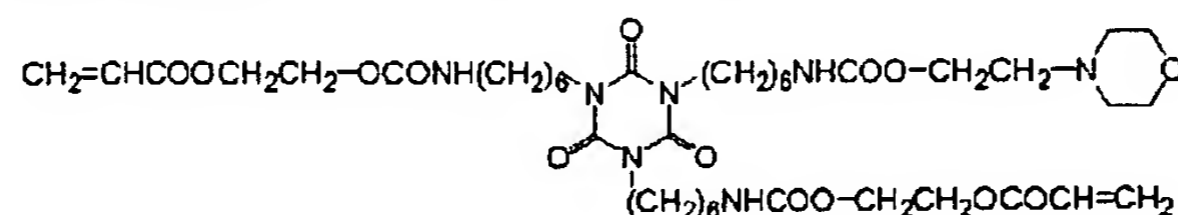
【0112】(参考例2) 参考例1において、テトラヒドロフルフリルアルコール82g(0.8モル)の代わりに4-モルホリノエタノール105gを用いた以外は、参考例1と同様にして、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物(b)を得た。なお、化合物(b)中のモルホリン環中のエーテル結合に隣接するメチレン基

のC-H結合エネルギーは、 305kJ/mol であり、化合物(b)中で最も低いC-H結合エネルギーであった。

<ラジカル重合性化合物(b)>

【0113】

【化6】



【0114】(参考例3) 攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素ガス吹き込み口および滴下ロートを備えた容量1Lの4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート

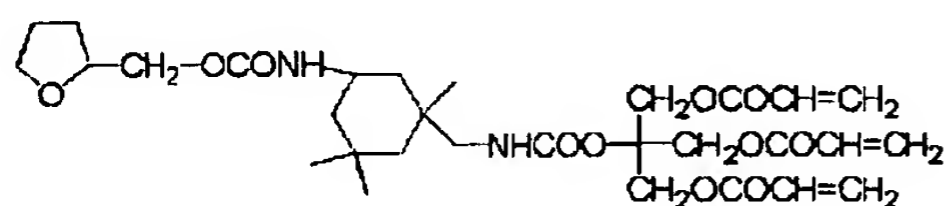
222g(1.0モル)、ジブチルチンジラウレート0.4g、p-メトキシフェノール0.2g、及び2,6-tert-ブチルp-クレゾール1.3gを仕込み、窒

素気流下60℃にて攪拌しながら、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成株式会社製：アロニックスM-305）328g（1.1モル）を1時間かけて滴下し、続いてテトラヒドロフルフリルアルコール102g（1.0モル）を30分かけて滴下した。60℃で4時間攪拌後、IRでイソシアネート由来の2,250 cm^{-1} の吸収がなくなったことを確認して反応を終了し、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物（c）を得た。なお、化合物（c）中のテトラヒドロフルフリル基中のエーテル基に隣接するメチン基のC-H結合エネルギーは、297 kJ/mol であり、化合物（c）中で最も低いC-H結合エネルギーであった。

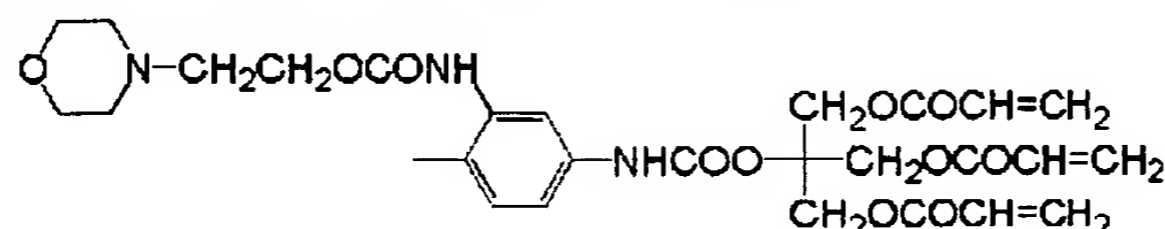
<ラジカル重合性化合物（c）>

【0115】

【化7】



【0116】（参考例4）攪拌装置、温度計、還流冷却

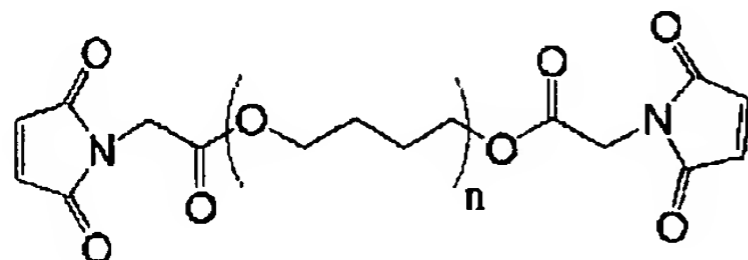


【0118】（参考例5）攪拌装置、温度計、ディーンスターク型分留器を備えた容量1Lのセパラブルフラスコに、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール（デュボン社製：テラサン250）125g（0.5モル）、マレイミド酢酸171g（1.1モル）、p-トルエンスルホン酸・1水和物12g、ヒドロキノン0.15g、トルエン200mlを仕込み、35kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌して反応を終了した。反応混合物にトルエン200mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、下記構造式で表されるマレイミド誘導体（e）を得た。

<マレイミド誘導体（e）>

【0119】

【化9】



($n \approx 3$)

【0120】（参考例6）攪拌装置、温度計、ディーンスターク型分留器を備えた容量1Lのセパラブルフラスコに、数平均分子量600のポリエチレングリコール（関東化学株式会社製）150g（0.5モル）、マレイミドカプロン酸232g（1.1モル）、p-トルエ

器、窒素ガス吹き込み口および滴下ロートを備えた容量1Lの4つ口フラスコに、2,4-トリレンジイソシアネート174g（1.0モル）、ジブチルチンジラウレート0.4g、p-メトキシフェノール0.2g、及び2,6-tert-ブチルp-クレゾール1.27gを仕込み、窒素気流下60℃にて攪拌しながら、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成株式会社製：アロニックスM-305）328g（1.1モル）を1時間かけて滴下し、続いてモルホリノエタノール131g（1.0モル）を30分かけて滴下した。60℃で4時間攪拌後、IRでイソシアネート由来の2,250 cm^{-1} の吸収がなくなったことを確認して反応を終了し、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物（d）を得た。なお、化合物（d）中のモルホリン環中のエーテル結合に隣接するメチレン基のC-H結合エネルギーは、305 kJ/mol であり、化合物（d）中で最も低いC-H結合エネルギーであった。

<ラジカル重合性化合物（d）>

【0117】

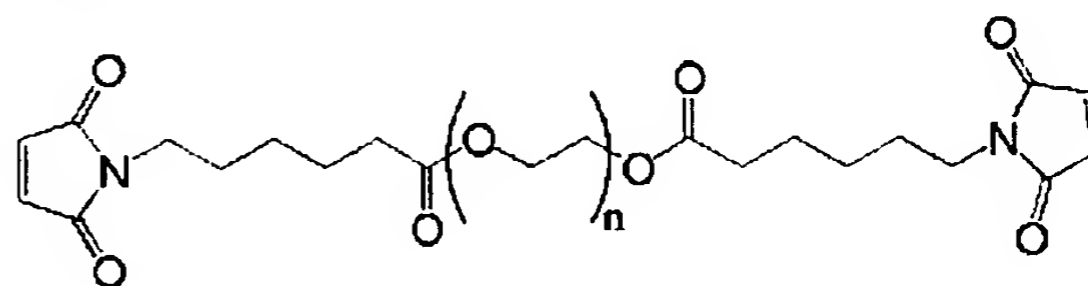
【化8】

ンスルホン酸・1水和物14.3g、ヒドロキノン0.19g、トルエン200mlを仕込み、35kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌して反応を終了した。反応混合物にトルエン200mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、下記構造式で表されるマレイミド誘導体（f）を得た。

<マレイミド誘導体（f）>

【0121】

【化10】



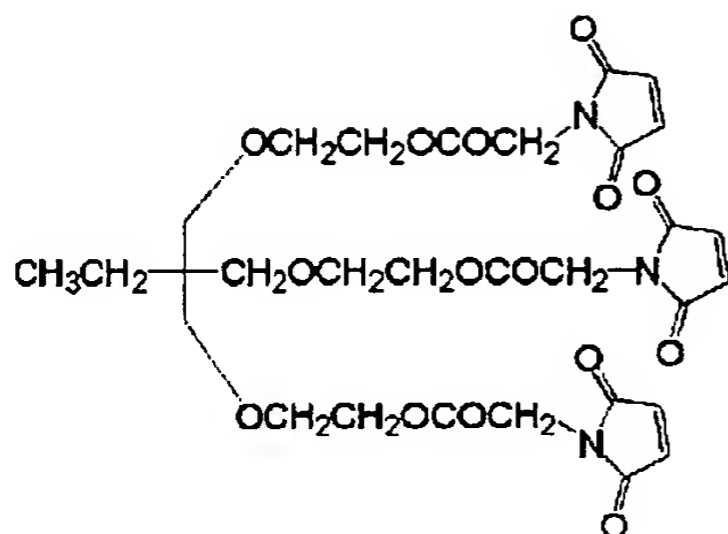
【0122】（参考例7）攪拌装置、温度計、ディーンスターク型分留器を備えた容量1Lのセパラブルフラスコに、トリメチロールプロパンのトリエチレンオキシド付加物89g（0.33モル）、マレイミド酢酸171g（1.1モル）、p-トルエンスルホン酸・1水和物10g、ヒドロキノン0.13g、トルエン200mlを仕込み、35kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌して反応を終了した。反応混合物にトルエン200mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、下記構造式で表されるマレイミド

誘導体 (g) を得た。

<マレイミド誘導体 (g)>

【0123】

【化11】



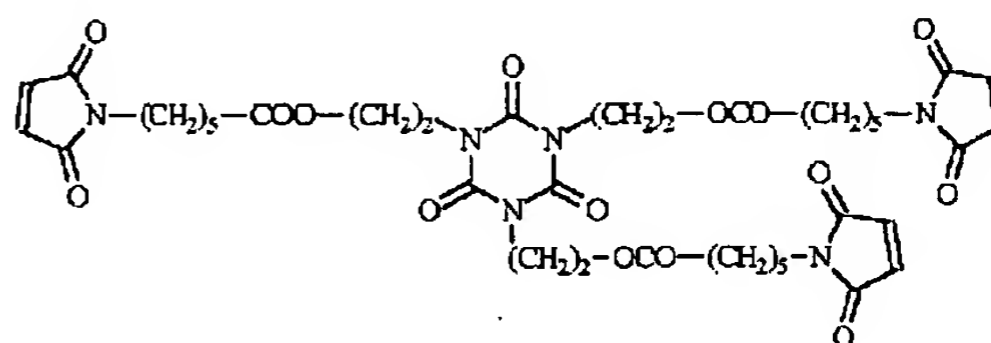
【0124】(参考例8) ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(シグマアルドリッチジャパン株式会社製)7.8g、マレイミドカプロン酸19.5g、p-トルエンスルホン酸1.1g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g及びトルエン25mlを仕込み、35kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン300mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで2回、飽和食塩水100mlで2回

洗浄した。有機層を濃縮して下記構造式で表されるマレイミド誘導体 (h) を得た。

<マレイミド誘導体 (h)>

【0125】

【化12】

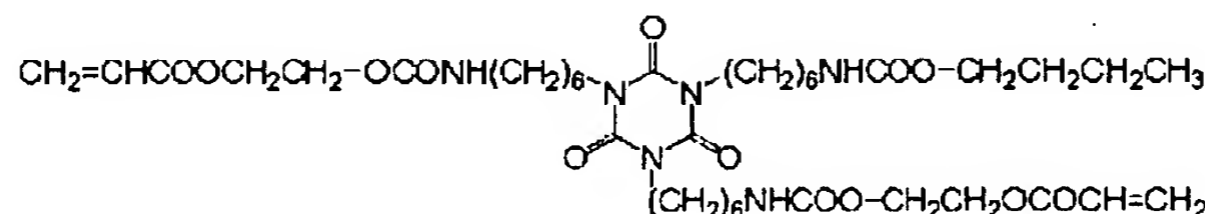


【0126】(比較参考例1) 参考例1において、テトラヒドロフルフリルアルコール82g(0.8モル)の代わりにN-ブチルアルコール59gを用いた以外は、参考例1と同様にして、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物 (i) を得た。なお、化合物 (g) のブチル基中のメチレン基のC-H結合エネルギーは326kJ/molであり、化合物 (i) 中で最も低いC-H結合エネルギーであった。

<ラジカル重合性化合物 (i)>

【0127】

【化13】



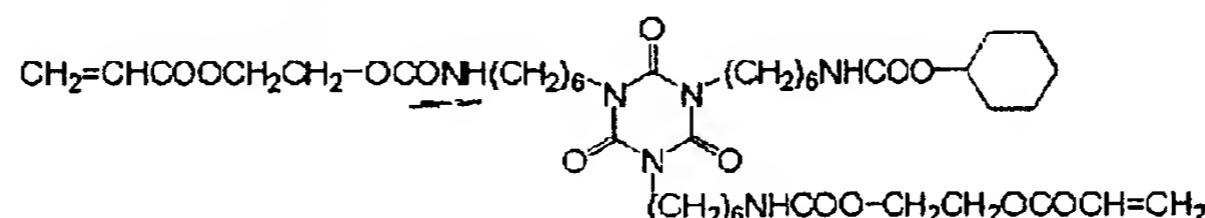
【0128】(比較参考例2) 参考例1において、テトラヒドロフルフリルアルコール82g(0.8モル)の代わりにシクロヘキシルアルコール80gを用いた以外は、参考例1と同様にして、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物 (j) を得た。なお、化合物 (j) のシクロヘキシル基中のメチレン基のC-H結合エネルギー

は、321kJ/molであり、化合物 (j) 中で最も低いC-H結合エネルギーであった。

<ラジカル重合性化合物 (j)>

【0129】

【化14】



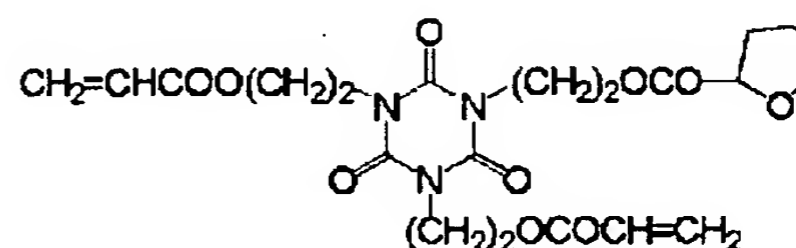
【0130】(比較参考例3) 攪拌装置、温度計、ディーンスターク型分留器を備えた容量2Lのセパラブルフラスコに、N,N'-ジ(アクリロキシエチル)-N''-ヒドロキシエチルイソシアヌレート(東亜合成株式会社製:アロニックスM-215)369g(1モル)、テトラヒドロフランカルボン酸128g(1.1モル)、p-トルエンスルホン酸・1水和物20g、ヒドロキノン0.25g、トルエン300mlを仕込み、35kPa、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌して反応を終了した。反応混合物にトルエン300mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、下記構造式で表されるラジカル重合性化合物

(k) を得た。

<ラジカル重合性化合物 (k)>

【0131】

【化15】



【0132】(実施例1) 参考例1で得たラジカル重合性化合物 (a) と参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-1) を得た。この活性エネルギー

ギー線硬化性樹脂組成物 (a-1) について、下記の条件で必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0133】1) 必要紫外線照射量

ガラス板上に、乾燥後の塗膜厚みが20 μm になるように活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-1) を塗布し、80℃で5分乾燥後、120W/cm² の高圧水銀灯を用い、高さ10cmの距離から紫外線照射し、塗膜の表面がタックフリーになるのに要した紫外線照射量を測定した。この時の紫外線照射量は、工業用UVチェッカーUVPF-36 (アイグラフィックス株式会社製) により測定した。

【0134】2) ゲル分率

ガラス板上に、乾燥後の塗膜厚みが20 μm になるように活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-1) を塗布し、80℃で5分乾燥後、120W/cm² の高圧水銀灯を用い、高さ10cmの距離から紫外線照射し、7m/分のスピードで通過させ硬化塗膜を作製した。この時の照射量は、工業用UVチェッカーUVPF-36 (アイグラフィックス株式会社製) により測定し、200mJ/cm² であった。得られた硬化塗膜をガラス板から剥がし重量を測定した後 (重量; W1)、メチルエチルケトン中で、80℃、3時間放置した後、100℃で、1時間乾燥後に秤量し (重量; W2)、ゲル分率 = $100 \times (W1 - W2) / W1$ を求めた。

【0135】3) 鉛筆硬度

JIS-K5400試験法に基づき、上記の2)ゲル分率測定の際に作製した硬化塗膜の鉛筆硬度を測定した。

【0136】(実施例2) 参考例2で得たラジカル重合性化合物 (b) と、参考例6で得たマレイミド誘導体 (f) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-2) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-2) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0137】(実施例3) 参考例3で得たラジカル重合性化合物 (c) と、参考例7で得たマレイミド誘導体 (g) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-3) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-3) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0138】(実施例4) 参考例4で得たラジカル重合性化合物 (d) と、参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-4) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-4) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、

塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0139】(実施例5) 参考例1で得たラジカル重合性化合物 (a) と、参考例8で得たマレイミド誘導体 (h) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-5) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (a-5) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0140】(比較例1) エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製: ルミキュア-E TA-300) と、参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-1) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-1) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0141】(比較例2) 比較参考例1で得たラジカル重合性化合物 (i) と、参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-2) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-2) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0142】(比較例3) 比較参考例2で得たラジカル重合性化合物 (j) と参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-3) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-3) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0143】(比較例4) 比較参考例2で得たラジカル重合性化合物 (j) と、テトラヒドロフルフリルアクリレート (大阪有機化学株式会社製: ビスコート150) と、参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を60:15:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-4) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-4) について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0144】(比較例5) 比較参考例3で得たラジカル重合性化合物 (k) と参考例5で得たマレイミド誘導体 (e) を75:25の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-5) を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (b-5) について、実施例1

と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表1に示した。

【0145】(実施例6) 参考例1で得たラジカル重合性化合物(a)と、参考例5で得たマレイミド誘導体(e)と、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製:ルミキュアーETA-300)を20:30:50の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-6)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-6)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0146】(実施例7) 参考例4で得たラジカル重合性化合物(d)と、参考例5で得たマレイミド誘導体(e)と、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製:ルミキュアーETA-300)を20:30:50の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-7)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-7)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0147】(実施例8) 参考例2で得たラジカル重合性化合物(b)と、参考例6で得たマレイミド誘導体(f)と、トリプロピレングリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製:KS-TPGDA)を30:30:40の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-8)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-8)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0148】(実施例9) 参考例4で得たラジカル重合性化合物(d)と、参考例7で得たマレイミド誘導体(g)と、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製:KAYARAD R-684)を30:30:40の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-9)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(a-9)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

した。

【0149】(比較例6) 比較参考例1で得たラジカル重合性化合物(i)と、テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学株式会社製:ビスコート150)と、参考例5で得たマレイミド誘導体(e)と、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製:ルミキュアーETA-300)を16:4:30:50の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-6)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-6)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0150】(比較例7) 比較参考例1で得たラジカル重合性化合物(i)と、参考例6で得たマレイミド誘導体(f)と、トリプロピレングリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製:KS-TPGDA)を30:30:40の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-7)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-7)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0151】(比較例8) 比較参考例3で得たラジカル重合性化合物(k)と、参考例7で得たマレイミド誘導体(g)と、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製:KAYARAD R-684)を30:30:40の重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-8)を得た。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-8)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0152】(比較例9) 参考例1で得たラジカル重合性化合物(a)のみを用いて活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-9)とした。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b-9)について、実施例1と同様の条件で硬化塗膜を作製し、必要紫外線照射量、塗膜のゲル分率、及び鉛筆硬度を評価した。評価結果を表2に示した。

【0153】

【表1】

表 1

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
配 合 組 成	ラジカル重合性化合物(a)	75				75					
	ラジカル重合性化合物(b)		75								
	ラジカル重合性化合物(c)			75							
	ラジカル重合性化合物(d)				75						
	ラジカル重合性化合物(i)							75			
	ラジカル重合性化合物(j)								75	60	
	ラジカル重合性化合物(k)										75
	マレイミド誘導体(e)	25			25		25	25	25	25	25
	マレイミド誘導体(f)		25								
	マレイミド誘導体(g)			25							
	マレイミド誘導体(h)					25					
	ETA-300						75				
	V-150									15	
必要照射量 (mJ/cm ²)		25	30	80	120	50	350	240	220	220	200
ゲル分率 (%)		98	99	97	97	98	65	80	88	85	89
鉛筆硬度		H	H	2H	2H	H	4B>	4B>	4B>	4B>	2B

【0154】(表中の化合物の説明)

(1) ラジカル重合性化合物(A)に関する化合物を説明する。

・ラジカル重合性化合物(a)は、C-H結合エネルギーが297kJ/mol、ラジカル重合性基数が2、ウレタン結合数が3の脂環族化合物である。

・ラジカル重合性化合物(b)は、C-H結合エネルギーが305kJ/mol、ラジカル重合性基数が2、ウレタン結合数が3の脂環族化合物である。

・ラジカル重合性化合物(c)は、C-H結合エネルギーが297kJ/mol、ラジカル重合性基数が3、ウレタン結合数が2の脂環族化合物である。

・ラジカル重合性化合物(d)は、C-H結合エネルギーが305kJ/mol、ラジカル重合性基数が3、ウレタン結合数が2の芳香族化合物である。

(2) 下記ラジカル重合性化合物(i)～(l)はC-H結合エネルギー又は化学構造がラジカル重合性化合物(A)と異なる化合物である。

・ラジカル重合性化合物(i)は、C-H結合エネルギーが326kJ/mol、ラジカル重合性基数が2、ウレタン結合数が3の脂環族化合物である。

・ラジカル重合性化合物(j)は、C-H結合エネルギーが321kJ/mol、ラジカル重合性基数が2、ウレタン結合数が3の脂環族化合物である。

・ラジカル重合性化合物(k)は、C-H結合エネルギーが297kJ/mol、ラジカル重合性基数が2、ウレタン結合数が0の脂環族化合物である。

(3) マレイミド誘導体(B)を説明する。

・マレイミド誘導体(e)は、官能数2の脂肪族マレイミドである。

・マレイミド誘導体(f)は、官能数2の脂肪族マレイミドである。

・マレイミド誘導体(g)は、官能数3の脂肪族マレイミドである。

・マレイミド誘導体(h)は、官能数3の脂環族マレイミドである。

(4) その他のラジカル重合性化合物(C)について説明する。

・ETA-300: トリエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製)、官能基数が2の脂肪族化合物である。

・V-150: テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学株式会社製)、官能基数が1の脂環族化合物である。なお、テトラヒドロフルフリル基中の最も低いC-H結合エネルギーは、297kJ/molである。

【0155】

【表2】

表 2

		実施例				比較例			
		6	7	8	9	6	7	8	9
配 合 組 成	ラジカル重合性化合物(a)	20							100
	ラジカル重合性化合物(b)			30					
	ラジカル重合性化合物(c)								
	ラジカル重合性化合物(d)		20		30				
	ラジカル重合性化合物(i)					16	30		
	ラジカル重合性化合物(k)							30	
	マレイミド誘導体(e)	30	30			30			
	マレイミド誘導体(f)			30			30		
	マレイミド誘導体(g)				30			30	
	ETA-300	50	50			50			
	KS-TPGDA			40			40		
	R-684				40			40	
	V-150					4			
必要照射量 (mJ/cm ²)		140	180	150	180	250	350	300	250
ゲル分率 (%)		99	98	97	98	84	80	82	90
鉛筆硬度		H	H	F	2H	4B>	4B>	4B>	F

【0156】(表中の化合物の説明)表2中の以下の化合物は、その他のラジカル重合性化合物(C)に該当する。

・ETA-300: トリエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製)

・KS-TPGDA: トリプロピレングリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製)、官能基数2の脂肪族化合物。

・R-684: ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製)、官能基数2の脂環族化合物。

・V-150: テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学株式会社製)

【0157】表1及び表2に示したように、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、紫外線照射量180mJ/cm²以下の条件で速やかに硬化し、ゲル分率が高く、強靱な塗膜を形成した。これに対し、本発明で規定するC-H結合エネルギーが272~314kJ/molの範囲であるメチン基あるいはメチレン基を持たない比較参考例1~3の化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化するために必要な紫外線照射量が200mJ/cm²以上であり、且つ、得られる硬化塗膜の表面硬度が低い。また、比較例4から判るように、ウレタン結合を有するラジカル重合性化合物に、単にC-H結合エネルギーが272~314kJ/molの範囲にある基を有する化合物(本発明のラジカ

ル重合性化合物(A)とは異なる構造の化合物)を混合するだけでは、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は十分な強度を有する硬化塗膜を形成しない。更に、比較例5より、ウレタン結合を分子中に持たない化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物も同様に、硬化塗膜のゲル分率が低く、十分な強度の硬化塗膜を形成しないことが明らかである。また、マレイミド誘導体を含有しない比較例9の組成物はタックフリーになるために250mJ/cm²の紫外線照射量を必要とした。その時のゲル分率は90%、鉛筆硬度はFであり、実施例の組成物に対して劣る結果となった。

【0158】また、表2に示したように、本発明のラジカル重合性化合物(A)とその他のラジカル重合性化合物(C)を併用した場合も、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、比較例樹脂組成物に比べ、硬化するために必要な紫外線照射量が少なく、秀でた物性の硬化塗膜が得られることが明らかである。

【0159】

【発明の効果】本発明によれば、マレイミド誘導体と、C-H結合エネルギーが272~314kJ/molである、少なくとも一つのメチン基又はメチレン基と、少なくとも一つのラジカル重合性基、及び少なくとも一つのウレタン結合を有するラジカル重合性化合物を併用することで、マレイミド誘導体の使用量を低減でき、光開始剤を使用しない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が安価に提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 5/00
135/00
171/00

識別記号

F I

C09D 5/00
135/00
171/00

テマコード(参考)

Z

Fターム(参考) 4J027 AC02 AC09 AE02 AE04 AG08
AG24 AG25 AG27 AG28 BA07
BA08 BA14 BA19 BA20 CA24
CA36 CC03 CD01 CD08 CD09
4J038 FA011 FA091 FA111 FA281
GA02 GA06 GA08 GA09 GA11
GA13 JB27 KA03 PA17
4J100 AL66P AL67P AM55Q AM59Q
BA02Q BA08Q BA15Q BA38P
BC04P BC43P BC53P BC75P
BC75Q BC80P CA04 CA23
JA01 JA03 JA05